

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CFO 15586 US / kh



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 7月 2日

出願番号
Application Number:

特願 2001-200895

出願人
Applicant(s):

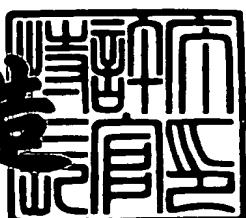
キヤノン株式会社

RECEIVED
OCT 17 2001
TC 1700

2001年 8月 17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特 2001-3073226

【書類名】 特許願
【整理番号】 4488003
【提出日】 平成13年 7月 2日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 C23C 28/04
【発明の名称】 細孔を有する構造体の製造方法
【請求項の数】 22
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 小川 美紀
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
【識別番号】 100069017
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 徳廣
【電話番号】 03-3918-6686
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2000-223642
【出願日】 平成12年 7月 25日
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2000-382545
【出願日】 平成12年12月 15日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 015417
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 細孔を有する構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔を有する構造体の製造方法であって、ケイ素と界面活性剤とを含む溶液を、配向規制力を持った基板に接触させる工程と、前記溶液を接触させた前記基板を乾燥することにより、前記溶液に含まれる溶媒を乾燥させる工程とを有することを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項2】 前記ケイ素は、化合物の状態で前記溶液中に含まれることを特徴とする請求項1に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項3】 前記ケイ素は、ケイ素アルコキシドとして前記溶液中に含まれることを特徴とする請求項1に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項4】 ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程とを含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項5】 ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程により、パターニングされた一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を得ることを特徴とする請求項4記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項6】 前記配向規制力をもった基板がシリコン単結晶の(110)面であることを特徴とする請求項4または5に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項7】 前記基板が基板表面に高分子化合物を形成しラビング処理をした基板であることを特徴とする請求項4または5に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項8】 前記基板が基板表面に高分子化合物のラングミュアーブロジエット膜を形成した基板であることを特徴とする請求項4または5に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項9】 前記基板への前記溶液の塗布がペンリソグラフィー法で行われることを特徴とする請求項4乃至8のいずれかに記載の細孔を有する構造体の

製造方法。

【請求項10】 前記基板への界面活性剤溶液の塗布がインクジェット法で行われることを特徴とする請求項4乃至8のいずれかに記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項11】 前記基板への界面活性剤溶液の塗布がディップコート法で行われることを特徴とする請求項4乃至8のいずれかに記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項12】 ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程と、該界面活性剤を除去する工程を含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項13】 前記基板上に塗付する工程が、前記溶液を前記基板上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程であることを特徴とする請求項12記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項14】 前記配向規制力をもった基板がシリコン単結晶の(110)面であることを特徴とする請求項12または13に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項15】 前記基板が、表面に高分子化合物を形成しラビング処理を施した基板であることを特徴とする請求項12または13に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項16】 前記基板が、表面に高分子化合物のラングミュアーブロジエット膜を形成した基板であることを特徴とする請求項12または13に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項17】 前記基板への界面活性剤溶液の塗布がペンリソグラフィー法で行われることを特徴とする請求項12乃至16のいずれかに記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項18】 前記基板への界面活性剤溶液の塗布がインクジェット法で行われることを特徴とする請求項12乃至16のいずれかに記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項19】 前記基板への界面活性剤溶液の塗布がディップコート法で

行われることを特徴とする請求項12乃至16のいずれかに記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項20】 細孔を有する構造体の製造方法であって、ケイ素と界面活性剤とを含む溶液を、配向規制力を持った基板に付着させる工程と、前記基板に付着した、前記溶液に含まれる溶媒を、乾燥させる工程とを有することを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項21】 前記ケイ素は、化合物の状態で前記溶液中に含まれることを特徴とする請求項20に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【請求項22】 前記ケイ素は、ケイ素アルコキシドとして前記溶液中に含まれることを特徴とする請求項20に記載の細孔を有する構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は細孔を有する構造体の製造方法に関し、より詳しくは、触媒や吸着剤等に用いられる無機酸化物多孔体の応用に関連し、特に所望の方向に管状細孔の配向方向が制御された、シリカメソ構造体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を形成する技術、さらには、シリカメソ構造体及びメソポーラスシリカを基板上の所望の位置において所望の形状にパターニングする技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔（ポア）径が2nm以下のマイクロポーラス、2~50nmのメソポーラス、50nm以上のマクロポーラスに分類される。

【0003】

径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成方法として、以下の2つの方法がある。一方の方法は、“Nature”第359巻710頁に記載されているような界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質である。他方は、“Journal of Chemical Society Che

“Chemical Communications”の1993巻680頁に記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニウムをインターラートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。

【0004】

このような細孔構造を有するメソポーラスシリカは、種々のマクロスコピックな形態を示す。例示すると、薄膜、ファイバー、微小球、モノリスなどが挙げられる。これらの多様な形態制御が可能であるがゆえに、メソポーラスシリカは、触媒、吸着剤以外に、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用が期待されている。

【0005】

また、シリカメソ構造体、及び、メソポーラスシリカを基板上に作成する他の方法としては、例えば“Chemical Communications”的1996巻1149頁に記載されているようなスピンドルによる方法や、“Nature”第389巻364頁に記載されているようなディップコートによる方法や、“Nature”第379巻703頁に記載されている固体表面に膜を析出させる方法や、あるいは、“Chemistry of Materials”第12巻49頁に記載されている方法や、“Journal of the American Chemical Society”第121巻7618頁に記載されている方法や、“Nature”第405巻56頁に記載されている方法がある。

【0006】

しかし、上記の方法では、膜全体にわたっての細孔の方向性がなかったり、細孔を有する構造体を形成するのに要する時間が非常に長かったりする場合があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

光学材料や電子材料への応用を考えた場合、ポア（細孔）の配向性に基づく構造の異方性は非常に重要である。

【0008】

そこで、本発明は、実質的に同一方向に配向した（一軸配向性の）複数の細孔を有する構造体（「メソ構造体」あるいは「メソポーラス材料」を含む）を、均一性高く、短時間で、低成本で、作成する方法を提供するものである。また、本発明は、一軸配向性に優れた細孔を有する構造体（「メソ構造体」あるいは「メソポーラス材料」を含む）を、基板上の任意の位置に、任意の形状で、形成する方法をも提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、ケイ素と界面活性剤とを含む溶液を、配向規制力を持った基板に接触させる工程と、前記溶液を接触させた前記基板を乾燥することにより、前記溶液に含まれる溶媒を乾燥させる工程とを有することを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

【0010】

また、本発明は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程とを含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

【0011】

また、本発明は、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程と、該界面活性剤を除去する工程を含むことを特徴とする細孔を有する構造体の製造方法である。

【0012】

また、本発明は、ケイ素と界面活性剤とを含む溶液を、配向規制力を持った基板に付着させる工程と、前記基板に付着した、前記溶液に含まれる溶媒を乾燥させる工程とを有する細孔を有する構造体の製造方法である。

【0013】

特に、前記溶液を前記基板上の任意の位置に任意の形状で選択的に塗布する工程と、基板を乾燥する工程により、パターニングされた一軸配向性の細孔を有する構造体を得ることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の製造方法について説明する。

以下の工程（A）～工程（C）により、一軸配向性に優れた細孔を有するシリカメソ構造体を形成することができる。また、以下の工程（A）～工程（D）により、一軸配向性に優れた細孔を有するメソポーラスシリカを形成することができる。

【0015】

工程（A）

まず、表面が配向規制力を有する基板を用意する。

本発明に用いる基板としては、雲母やグラファイトのへき開面、及びシリコン単結晶の（110）面のような原子レベルでの秩序性のある基板を用いることが好ましい。上述のような基板の場合はそれ自体が配向規制力を持っているため洗浄のみで使用出来、簡便である。

【0016】

また、本発明に用いる基板には、ガラス等の一般的な基板を用いることも可能であり、基板の材質に特に限定はないが、酸性条件に対して安定なものが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。

【0017】

上記基板の場合は、例えば、ラビング処理を施した高分子化合物膜を表面に形成し配向規制力を付与して、用いればよい。

【0018】

ラビング処理は、スピンドルコート等の手法により基板上にポリマーのコーティングを施し、これを布でラビングする方法が用いられる。通常、ラビング布はローラーに巻き付けられていて、回転するローラーを基板表面に接触させてラビングを行う。

【0019】

また、本発明においては、上記ラビング処理を施した高分子化合物膜のかわりに高分子化合物のラングミュアーブロジェット膜（LB膜）を用いてもよい。ラビングを施した高分子化合物薄膜を作成する場合より、LB膜作成の方が作成時

間はかかるが、より基板表面を均一にすることが出来る。ラビング法ではラビングローラーの質によって傷等の問題があるが、LB膜を用いれば非常に欠陥の少ない基板表面が得られる。

【0020】

よって、後に説明する反応溶液塗布の際も基板全面が均一なため、シリカメソ構造体、及びメソポーラスシリカの構造等の質のばらつきも少なく出来る。

LB膜は、水面上に展開された単分子膜を基板上に移しとった膜であり、成膜を繰り返すことで所望の層数の膜を形成することができる。

【0021】

本発明でいうLB膜とは、基板上に形成されたLB膜に熱処理等の処理を施し、累積構造を保ったままで化学構造を変化させたLB膜誘導体の単分子累積膜を包含する。

【0022】

LB膜の成膜には一般的な方法が用いられる。

一般的なLB膜の成膜装置を模式的に図1に示す。図1において、11は純水12を満たした水槽である。13は固定バリアであり、不図示の表面圧センサーがつけられている。水面上の単分子層16は、目的の物質または目的物質前駆体の溶解した液体を可動バリア14との間の領域の水面上に滴下することで形成され、可動バリア14の移動によって表面圧が印加される構造になっている。可動バリアは、基板に膜を成膜する間一定の表面圧が印加されるように表面圧センサーによってその位置が制御されている。

【0023】

純水は不図示の給水装置、及び排水装置により常に清浄なものが供給される様になっている。

水槽11には一部窪みが設けられており、この位置に基板15が保持され、不図示の並進装置によって一定の速度で上下する構造になっている。水面上の膜は基板が水中に入っていく際、及び引き上げられる際に基板上に移し取られる。

【0024】

本発明で用いられるLB膜はこの様な装置を用いて、水面上に展開された単分

子層に表面圧をかけながら、基板を水中に出し入れすることで基板上に1層ずつ单分子層を形成することにより得られる。

【0025】

膜の形態、及び性質は、表面圧、基板の押し込み／引き上げの際の移動速度、及び層数でコントロールされる。成膜の際の表面圧は、表面積－表面圧曲線から最適な条件が決定されるが、一般的には数mN/mから数十mN/mの値である。また、基板の移動速度は、一般的には数mm/分～数百mm/分である。

【0026】

L B 膜の成膜方法は、以上述べたような方法が一般的であるが、本発明に用いられるL B 膜の成膜方法はこれに限定されず、例えば、サブフェイズである水の流動を用いるような方法を用いることもできる。

【0027】

L B 膜を成膜する基板の材質にも特に限定はなく、酸性条件に対して安定なものが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。

【0028】

工程（B）

次に、上記した配向規制力を有する表面にケイ素と界面活性剤とを有する溶液（反応溶液）を接触（付着）させる。

【0029】

前記反応溶液を基板に接触させる方法は公知のいずれの塗付方法も用いることができる。一例としては、スピンドルコート法、ディップコート法などを用いることができる。前記反応溶液を基板に接触させることができれば、その他の手法も用いる事ができる。

【0030】

ディップコート法は、簡便かつ短時間に出来る塗布方法として有効である。これは、反応溶液に基板を浸し、基板を引き上げることで基板上に均一性高く溶液を塗布する方法である。塗布量、つまり形成される薄膜の膜厚は、例えば基板の引き上げ速度で制御が可能である。

【0031】

本発明に用いる上記溶液には、溶媒としてアルコール／水、例えばエタノール／水の混合溶媒を用いることが好ましい。溶媒は界面活性剤及び、ケイ素（例えばケイ素のアルコキシド）を溶解できればこれに限らない。

【0032】

前記溶媒に界面活性剤が臨界ミセル濃度より低い濃度で添加される。

さらに塩酸等の酸を混合することで SiO_2 の等電点である $\text{pH} \approx 2$ に調整したものにテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランのようなケイ素のアルコキシドを混合しシリカゾルを調整する。

【0033】

界面活性剤は、4級アルキルアンモニウムのようなカチオン性界面活性剤、ポリエチレンオキシド等を親水基として含む非イオン性界面活性剤等の中から適宜選択される。使用する界面活性剤分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて決められる。また、界面活性剤ミセルの径を大きくするために、メチレンのような添加物を加えても良い。

【0034】

酸性側、特に等電点の近くでは SiO_2 の沈殿の発生速度は小さく、塩基性条件の下での反応の場合のようにアルコキシドの添加後瞬間に沈殿が発生することはない。

【0035】

また、本発明において、基板上に細孔を有する構造体（シリカメソ構造体やメソポーラスシリカ）を所望形状にパターニングして形成する場合について以下に説明する。

【0036】

パターニングは、前記した反応溶液をインクジェット法やペンリソグラフィー法などを用いて基板上に選択的に塗布し乾燥させることで行うことができる。

例えば、ライン形状のような連續したパターンを塗布したい場合はペンリソグラフィー法が有効である。

【0037】

これは、反応溶液をインクのように使い、ペン先から塗布しラインを描くもので、ペン形状、ペンや基板の移動速度、ペンへの流体供給速度等を変化させることで、自由にライン幅を変化させることができあり、 μm オーダーから mm オーダーまでのライン幅で描くことが可能である。直線、曲線等任意のパターンを描くことが可能であり、基板に塗布された反応溶液の広がりが重なるようにすれば、面状のパターニングも可能である。

【0038】

また、不連続なドット形状のパターンを描きたい場合は、インクジェット法がさらに有効である。これは、反応溶液をインクのように使い、インクジェットノズルから一定量を液滴として吐出し塗布するものである。また、基板に着弾した反応溶液の広がりが重なるように塗布すれば、ライン状のパターニングも面状のパターニングも可能である。

【0039】

現在インクジェット法による一液滴の吐出量は数 pL からコントロールが可能で、非常に微小なドットを形成することが可能であり、微小なドット形状のパターニングの際に有利である。

【0040】

さらに、これらのペンリソグラフィー法、インクジェット法等の塗布方法はC A D等コンピュータシステムを使うことによって容易に所望のパターンを決めることが出来る。よって、マスクを変えるといった通常のフォトリソのパターニングとは異なり、多種なパターンを多種な基板に形成する場合、生産効率上非常に有利である。

【0041】

また、ディップコート法を用いて、パターニングすることもできる。この場合は、前記配向規制力を持った基板上に親水部分と疎水部分の領域を形成すればよい。基板上に塗布する反応溶液はアルコール／水の混合溶液である。該反応溶液が基板全面にディップコート法で塗布されるが、疎水領域には反応溶液はコートされず、親水領域に選択的に反応溶液がコートされる。

【0042】

特に、塗布後、乾燥過程では、まずアルコールが蒸発し水分濃度が増えることで、選択的に親水領域に引き寄せられる。よって、親水領域においてのみメソ構造体が形成し、基板上の任意の位置に任意の形状でパターニングが可能となる。また、該親水領域が配向規制力を持った基板表面であれば、パターニングされたメソ構造体は一軸配向性を持つことになる。つまり、配向規制力を持った基板より、より疎水性の領域をパターニングすればよい。

【0043】

疎水領域を付与する方法としては、例えばシリコン単結晶表面に有機シラン系自己組織化膜を作成する方法があり、該自己組織化膜のパターニング法も自己組織化分子を溶解した溶液をスタンプする方法、自己組織化膜に紫外光に対する感受性の高い芳香族環やメルカプト基を有する分子を用いて光露光で行う方法等既存の方法で構わない。

【0044】

疎水領域をパターニングする方法としては、他にもレジスト膜を利用する方法等種々存在するが、基板表面において反応溶液が塗れる領域と塗れない領域を作ることが出来ればこれに限らない。

【0045】

工程(C)

次に、前記基板を乾燥させる。

具体的には、前記基板上に付着(塗布)された溶液中の溶媒を乾燥(蒸発)させる工程である。この工程により細孔が形成される。この工程において、溶媒が蒸発し、界面活性剤の濃度が臨界ミセル濃度を超え、界面活性剤の自己集合が始まり、さらに溶媒が蒸発することで、シリカと界面活性剤間の自己組織化が促進される。

【0046】

このとき、前記配向規制力を持った基板を用いると、基板、薄膜界面付近のメソ構造のみならず、薄膜内全領域において、一軸配向性の細孔構造を有するメソ構造体が形成される。

【0047】

これは、溶媒が蒸発した後の薄膜内部が完全な固体状態になるのではなく、半固体状態であり、シリカと界面活性剤との集合体が安定な配置に移動できるためと考えられる。

【0048】

以上の工程（A）～（C）により、シリカメソ構造体（細孔を有する構造体）が得られる。

また、本発明においては、さらに、工程（D）として、上記構造体の細孔中に存在するテンプレートの界面活性剤ミセルを除去する工程を加えることでメソポーラスシリカを形成することができる。

界面活性剤の除去の方法としては、シリカメソ構造体の焼成や、溶剤による抽出等が用いられる。

【0049】

例えば、空气中、350℃で10時間焼成することによって、メソ構造、及びその一軸配向性をほとんど破壊することなくシリカメソ構造体（細孔を有する構造体）から完全に界面活性剤を除去することができる。

【0050】

また、溶剤抽出を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にメソポーラスシリカを形成することが可能である。

これら以外の方法であっても、シリカメソ構造及びその一軸配向性を破壊せずに界面活性剤を除去できる方法であれば適用することが可能である。

【0051】

以上説明した本発明の製造方法によれば、長手方向が実質的に平行である複数の細孔を有する構造体を、均一性高く、簡易に、短時間で形成することができる。換言すると一軸配向性に優れたシリカメソ構造体あるいはメソポーラスシリカを、均一性高く、簡易に、短時間で形成することができる。

【0052】

【実施例】

以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明は実施例に限

定されるものではなく、材料、反応条件等は、同様な構造のシリカメソ構造体及びメソポーラスシリカが得られる範囲で自由に変えることが可能である。

【0053】

実施例1

本実施例は、シリコン単結晶の(110)面を基板として用い、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体のパターン形成を行った例である。

まず、 $1 \sim 2 \Omega \text{ cm}$ のn型シリコン(110)基板の表面をHF溶液で処理し、表面の酸化物を除去した。

【0054】

次にテトラエトキシシラン(TEOS)：エタノール：純水：塩酸をモル比で $1 : 3.8 : 1 : 5 \times 10^{-5}$ の割合で混合し、 60°C で1時間半還流した。

その後、エタノールに溶かしたポリオキシエチレン(10)ヘキサデシルエーテル $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}]$ を加え、さらにエタノール、水、塩酸を加えて薄めて、最終的にTEOS：エタノール：純水：塩酸：ポリオキシエチレン(10)ヘキサデシルエーテルがモル比で $1 : 2.2 : 5 : 0.004 : 0.075$ になるように調整した。

【0055】

この反応溶液をペンリソグラフィ法を使って前記基板上に図2のように塗布し、室温で乾燥させた。ペンリソグラフィーの条件はペンオリフィス $50.0 \mu\text{m}$ 、基板スピード 2.5 cm/s 、流体供給速度 4.0 cm/s である。

【0056】

この基板を空気中で乾燥後に観察すると、ペンリソグラフィーによって塗布された領域のみに図3のように透明な薄膜が形成されていることが確認された。

この基板上にパターニングされた透明薄膜に対してX線回折分析を行った。

【0057】

その結果、面間隔 6.2 nm の、ヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体の(100)面に帰属される回折ピークが確認され、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価す

るために、面内X線回折分析による評価を行った。

【0058】

この方法は、“Chemistry of Materials”第11巻、1609頁に記載されているような、基板に垂直な(110)面に起因するX線回折強度の面内回転依存性を測定するもので、メソチャンネルの配向方向とその分布を調べることができる。

【0059】

面内X線回折分析の結果、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅が約29°であることが示された。

【0060】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成できることが確認された。

【0061】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板をマッフル炉に入れ、1°C／分の昇温速度で350°Cまで昇温し、空气中で10時間焼成した。焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【0062】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔5.9nmの回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【0063】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

【0064】

焼成後のパターニングされたメソポーラスシリカに対しても面内X線回折分析

を行い、(110)面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約29°であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【0065】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカを形成できることが確認された。

【0066】

実施例2

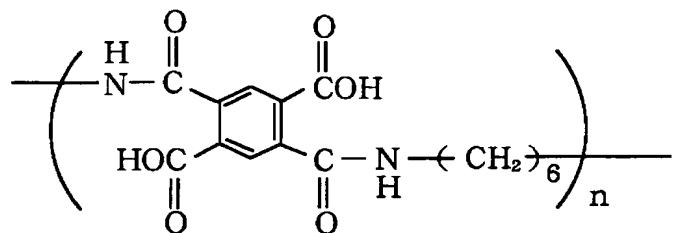
本実施例は、石英ガラス板上にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した基板を用いて、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体のパターン形成を行った例である。

【0067】

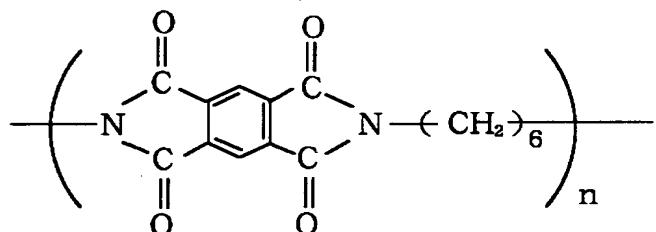
まず、石英ガラス板をアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした後に、前駆体であるポリアミック酸AのNMP溶液をスピンドルコートにより塗布し、200°Cで1時間焼成して、以下の構造を有するポリイミドAの薄膜を形成した。

【0068】

【化1】



(ポリアミック酸A)



(ポリイミドA)

【0069】

これに対して、表1の条件で、基板全体に一方向のラビング処理を施し、シリカメソ構造体を形成させるための基板として用いた。

【0070】

【表1】

表1 ポリイミドAのラビング条件

布材質	ナイロン
ローラー径 (mm)	24
押し込み (mm)	0.4
回転数 (rpm)	1000
ステージ速度 (mm/min)	600
繰り返し回転	2

【0071】

次に実施例1と同様に反応溶液を調整し、この反応溶液をインクジェット法を使って前記基板上に実施例1と同様なパターンで図2のように塗布し、室温で乾燥させた。22は基板21上の反応溶液塗布パターンを示す。

【0072】

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、インクジェットノズルによって塗布された領域のみに図3のように透明な薄膜が形成されていることが確認された。32は基板31上の透明薄膜パターンを示す。

【0073】

この基板上にパターニングされた透明薄膜に対してX線回折分析を行ったところ実施例1とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

また、このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例1と同様な方法で面内X線回折分析による評価を行った。

【0074】

その結果、配向方向の分布は半値幅が約13°であり、本発明の方法によって基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカ

メソ構造体を形成できることが確認された。

また、本発明における前記半値幅約13°は実施例1と比較して非常に狭く、配向性が良好であることが確認された。

【0075】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例1と同様な方法で焼成したところ焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔5.9nmの回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【0076】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

【0077】

焼成後のパターニングされたメソポーラスシリカに対しても面内X線回折分析を行い、(110)面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約13°であり、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【0078】

よって、本発明の方法により、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカを形成できることが確認された。

【0079】

実施例3

本実施例は、実施例2で使用したものと同じ構造のポリイミドAのLB膜を形成した基板上を用いて、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜のパターン形成を行った例である。

【0080】

ポリアミック酸AとN,N-ジメチルヘキサデシルアミンとを1:2のモル比

で混合し、ポリアミック酸AのN, N-ジメチルヘキサデシルアミン塩を作成した。これをN, N-ジメチルアセトアミドに溶解し0.5 mMの溶液とし、この溶液を20°Cに保ったLB膜成膜装置の水面上に滴下した。水面上に形成された単分子膜は、30 mN/mの一定の表面圧を印加しながら、5.4 mm/minのディップ速度で基板上に移し取った。

【0081】

基板はアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板を用いた。

基板上に30層のポリアミック酸アルキルアミン塩LB膜を成膜した後、窒素ガスフローの下で300°Cで30分間焼成してポリイミドAのLB膜を形成した。ポリアミック酸の脱水閉環によるイミド化、及びアルキルアミンの脱離は赤外吸収スペクトルより確認した。

【0082】

実施例1で用いた反応溶液と同様な反応溶液を調整し、この反応溶液をインクジェット法を用いて前記基板上に実施例1と同様なパターンで図2のように塗布し、室温で乾燥させた。

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、インクジェットによって塗布された領域のみに図3のように透明な薄膜が形成されていることが確認された。

【0083】

この基板上にパターニングされた透明薄膜に対してX線回折分析を行ったところ実施例1とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例1と同様に面内X線回折分析による評価を行った。

【0084】

その結果、配向方向の分布は半値幅が約12°であり、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成できることが確認された。

【0085】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例1と同様な方法で焼成したところ、焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【0086】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔5.9nmの回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【0087】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

【0088】

焼成後のパターニングされたメソポーラスシリカに対しても面内X線回折分析を行い、(110)面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約12°であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【0089】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソポーラスを形成できることが確認された。

【0090】

実施例4

本実施例は、シリコン単結晶の(110)面を基板として用い、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜の形成を行った例である。

まず、実施例1と同様に体積抵抗率が $1 \sim 2 \Omega \text{ cm}$ のn型シリコン(110)基板の表面をHF溶液で処理し、表面の酸化物を除去した。

【0091】

次に実施例1と同様に反応溶液を調整し、この反応溶液をディップコート法に

より前記基板上に塗布し、室温で乾燥させた。引き上げ速度は8cm/minである。

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、全面に均一かつ、連続な薄膜が形成されていることが確認された。

【0092】

この基板上に形成された透明薄膜に対してX線回折分析を行った。その結果、面間隔6.1nmの、ヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体の(100)面に帰属される回折ピークが確認され、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

【0093】

このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例1と同様な方法で面内X線回折分析による評価を行った。

【0094】

面内X線回折分析の結果、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜は一軸配向性を有しており、その配向方向の分布は半値幅が約29°であることが示された。

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上に、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜を形成できることが確認された。

【0095】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例1と同様な方法で焼成したところ、焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【0096】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔5.8nmの回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【0097】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカ

薄膜が形成されていることが確認された。

【0098】

焼成後のメソポーラスシリカ薄膜に対しても面内X線回折分析を行い、(110)面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約29°であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【0099】

よって、これらの結果から、本発明によって、基板上に均一かつ連続な、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を形成できることが確認された。

【0100】

実施例5

本実施例は、石英ガラス板上にポリマー薄膜を形成し、ラビング処理を施した基板を用いて、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体の薄膜形成を行った例である。

【0101】

まず、石英ガラス板に実施例2と同様な方法でポリイミドAの薄膜を形成した

これに対して、実施例2と同様な条件で、基板全体に一方向のラビング処理を施し、シリカメソ構造体を形成させるための基板として用いた。

【0102】

次に実施例1と同様に反応溶液を調整し、この反応溶液をディップコート法を使って前記基板上に塗布し、室温で乾燥させた。ディップコート時の基板の移動方向は、ラビング方向に対して直交するように基板をセットした。

【0103】

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、全面に均一かつ連続な薄膜が形成されていることが確認された。

この基板上に形成された透明薄膜に対してX線回折分析を行ったところ実施例4とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリ

カメソ構造体であることが確かめられた。

【0104】

また、このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例1と同様な方法で面内X線回折分析による評価を行った。

その結果、配向方向の分布は半値幅が約14°であり、細孔の配向方向は基板のラビング方向に直交する方向であった。これより、本発明の方法によって、基板上に一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜を形成できることが確認された。

【0105】

また、本実施例における前記半値幅約14°は実施例4と比較して非常に狭く、配向性が良好であることが確認された。

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例1と同様な方法で焼成したところ、焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【0106】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔5.9nmの回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【0107】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、連続かつ均一なメソポーラスシリカ薄膜が形成されていることが確認された。

【0108】

焼成後のメソポーラスシリカ薄膜に対しても面内X線回折分析を行い、(110)面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約14°であり、本実施例で作成したシリカメソ構造体薄膜は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

よって、本発明の方法により、基板上に、一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を形成できることが確認された。

【0109】

実施例6

本実施例は、実施例2で使用したものと同じ構造のポリイミドAのLB膜を形成した基板を用いて、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体の薄膜形成を行った例である。

【0110】

まず、実施例3と同様な方法で前処理をした石英ガラス基板上に実施例3と同様な方法でポリイミドAのLB膜を形成した。

【0111】

実施例1で用いた反応溶液と同様な反応溶液を調整し、この反応溶液をディップコート法を用いて前記基板上に実施例4と同様に塗布し、室温で乾燥させた。ディップコート時の基板の移動方向は、LB膜作成時の基板の移動方向に対して直交するように基板をセットした。

【0112】

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、全面に均一かつ連続な薄膜が形成されていることが確認された。

この基板上に形成された透明薄膜に対してX線回折分析を行ったところ実施例4とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

【0113】

このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例1と同様に面内X線回折分析による評価を行った。

その結果、配向方向の分布は半値幅が約12°であり、細孔の配向方向はLB膜作成時の基板の移動方向に直交する方向であった。これより、本発明の方法によって、基板上に、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜を形成できることが確認された。

【0114】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例1と同様な方法で焼成したところ、焼成後のシリカメソ構造体の形状に

は、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【0115】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔5.9nmの回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【0116】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

【0117】

焼成後のメソポーラスシリカ薄膜に対しても面内X線回折分析を行い、(110)面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約12°であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上に一軸配向性の細孔構造を有するメソポーラスシリカ薄膜を形成できることが確認された。

【0118】

実施例7

本実施例は、実施例1と同様にシリコン単結晶の(110)面を基板を用い、さらに表面に有機シラン系自己組織化膜を形成することで、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体のパターン形成を行った例である。

【0119】

自己組織化分子としてオクタデシルトリクロロシラン [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{S}(\text{Cl})_3$] を用いて前記基板上に図4のようにスタンプ法でパターニングした。

41が自己組織化膜がパターニングされている領域、42がシリコン基板表面が露出している領域である。表面にはアルキル鎖が露出するため、この有機シラン系自己組織化膜が形成された領域は疎水領域となる。よって、41は疎水領域、42は親水領域となる。

【0120】

次に、実施例1で用いた反応溶液と同様な反応溶液を調整し、この反応溶液をディップコート法を用いて前記基板上に実施例4と同様に塗布し、室温で乾燥させた。

【0121】

この基板を空气中で乾燥後に観察すると、シリコン基板表面が露出していた領域42のみに、図3の32のように透明な薄膜パターンが形成されていることが確認された。

【0122】

この基板上にパターニングされた透明薄膜に対してX線回折分析を行ったところ実施例4とほぼ同様な結果が得られ、透明薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体であることが確かめられた。

【0123】

このシリカメソ構造体中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、実施例1と同様に面内X線回折分析による評価を行った。その結果、配向方向の分布は半値幅が約30°であり、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を形成できることが確認された。

【0124】

さらに、この一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体を作成した基板を実施例1と同様な方法で焼成したところ、焼成後のシリカメソ構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。

【0125】

さらに、焼成後のシリカメソ構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔5.9nmの回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。

【0126】

また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられ、メソポーラスシリカが形成されていることが確認された。

【0127】

焼成後のパターニングされたメソポーラスシリカに対しても面内X線回折分析を行い、(110)面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約30°であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にも細孔構造の一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【0128】

よって、これらの結果から、本発明の方法によって、基板上の任意の位置に、任意の形状の、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体、及び、メソポーラスシリカを形成できることが確認された。

【0129】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、配向規制力を持った基板、もしくは任意の基板に高分子化合物の薄膜を形成した後にラビング処理を施すことによって配向規制力を付与した基板、もしくは高分子化合物のLB膜を形成することによって配向規制力を付与した基板に、ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液をペンリソグラフィー法、インクジェット法、ディップコート法等の塗布方法で塗布し、乾燥させることで、一軸配向性の細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜、及び、メソポーラスシリカ薄膜を得る事が出来る。また、上記基板に上記溶液を上記塗布方法で選択的にパターニングし乾燥させることで、一軸配向性の細孔構造を有し、かつ任意の形状にパターニングされたシリカメソ構造体及びメソポーラスシリカを得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に用いられるLB膜の成膜装置を示す模式図である。

【図2】

本発明の実施例で作成した反応溶液塗布パターンを示す模式図である。

【図3】

本発明の実施例で作成した基板上の透明薄膜のパターンを示す模式図である。

【図4】

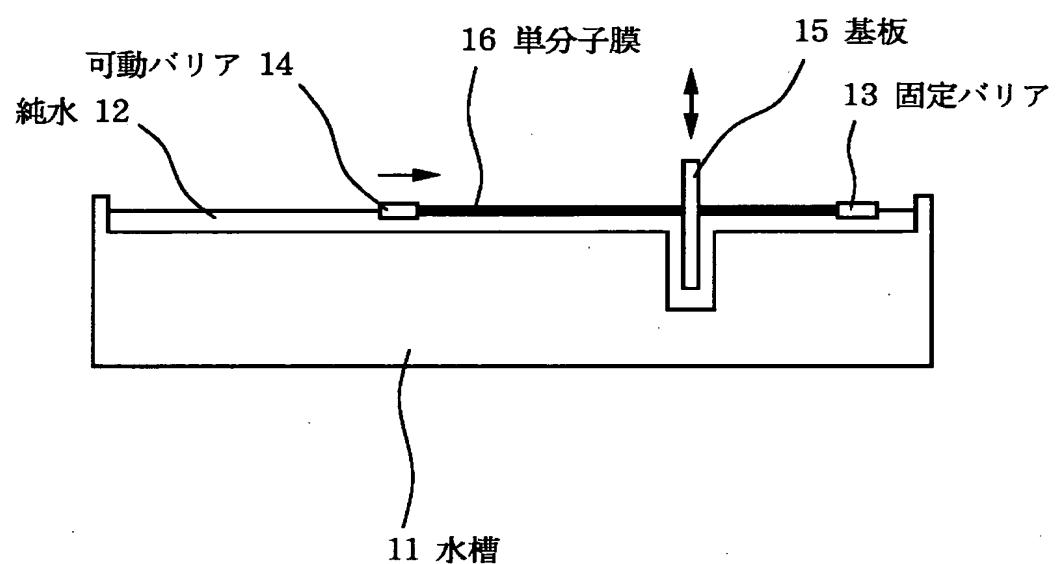
本発明の実施例7で作成した疎水処理パターンを示す模式図である。

【符号の説明】

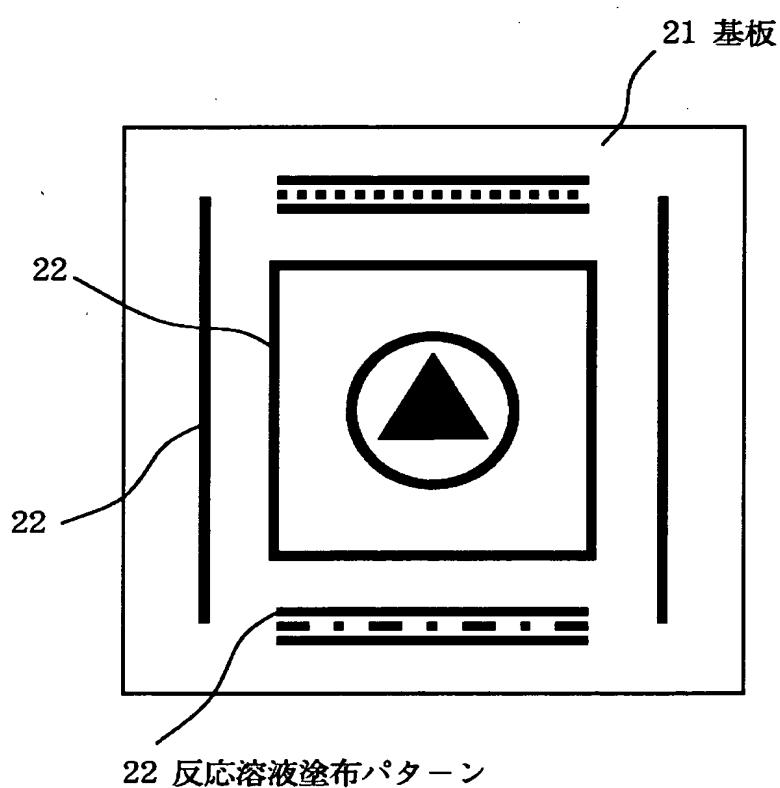
- 1 1 水槽
- 1 2 純水
- 1 3 固定バリア
- 1 4 可動バリア
- 1 5 基板
- 1 6 水面上の単分子層
- 2 1 基板
- 2 2 反応溶液塗布パターン
- 3 1 基板
- 3 2 透明薄膜パターン
- 4 1 自己組織化膜が形成されている疎水領域
- 4 2 シリコン基板表面が露出している親水領域

【書類名】 図面

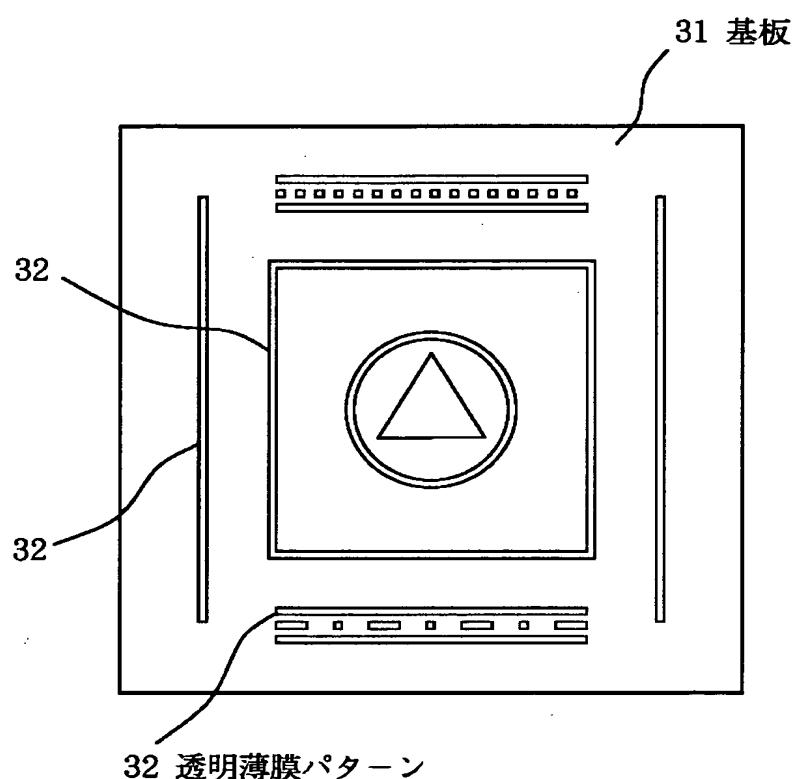
【図1】



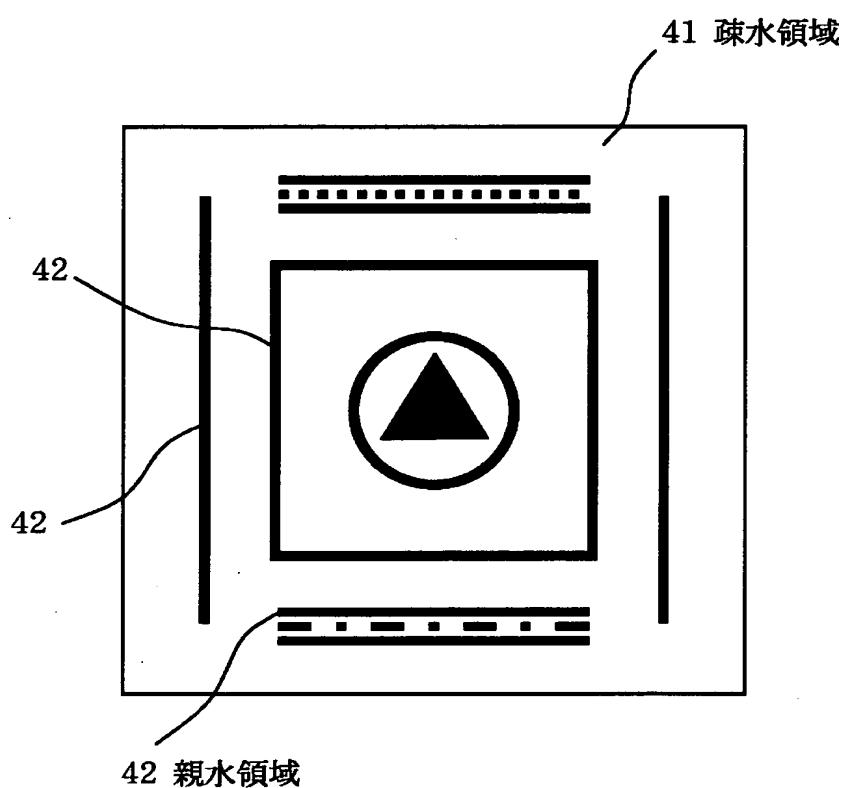
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一軸配向性の細孔構造を有する連続性、均一性の高い細孔を有するシリカメソ構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 ケイ素と界面活性剤とを含む溶液を、配向規制力を持った基板に接触させる工程と、前記溶液を接触させた前記基板を乾燥することにより、前記溶液に含まれる溶媒を乾燥させる工程とを有する細孔を有する構造体の製造方法。ケイ素アルコキシドを含む界面活性剤溶液を配向規制力を持った基板上に塗布する工程と、該基板を乾燥する工程とを含む細孔を有する構造体の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-200895
受付番号	50100963749
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 7月 5日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100069017
【住所又は居所】	東京都豊島区北大塚2丁目11番5号 平和堂ビル403号室 渡辺特許事務所
【氏名又は名称】	渡辺 徳廣

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社